

ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE

Patent number: JP11233261
Publication date: 1999-08-27
Inventor: ANTONIADIS HOMER
Applicant: HEWLETT PACKARD CO
Classification:
- international: C09K11/06; H01L51/30; H01L51/50; H05B33/12;
C09K11/06; H01L51/05; H01L51/50; H05B33/12;
(IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06
- european: H01L51/50E; C09K11/06; H01L51/00M6D
Application number: JP19980336942 19981127
Priority number(s): US19970997143 19971223

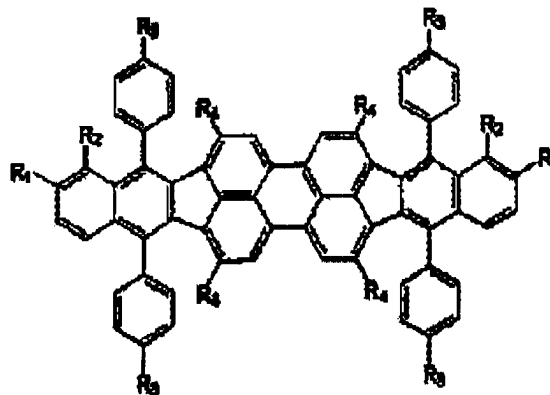
Also published as:

US6004685 (A)

Report a data error he

Abstract of JP11233261

PROBLEM TO BE SOLVED: To highly efficiently emit a light in the red spectral region for a long time by transmitting the light generated by a field light emitting layer in a positive electrode and by setting dopant to an organic compound of a specific structure. **SOLUTION:** A light emitting diode is provided with a negative electrode constituted of a first conductive layer, a field emitting layer containing dopant and a transport material, and a positive electrode constituted of a second conductive layer. The dopant is a compound expressed by the formula. In the formula, each of R1 -R4 is selected from a hydrogen atom, an alkyl group and its substitutional group, an alkoxy group and its substitutional group, an aryl group and its substitutional group, and a group consisted of a halogen group. Dibenzotetraphenylperifuranten can be cited as a dopant. It is also preferable that the diode consists of an electron transport layer containing a first electron transport member which is sandwiched between the negative electrode and the field light emitting layer and the transport material is composed of the first electron transport material.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-233261

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) IntCl⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

C 0 9 K 11/06

6 1 0

C 0 9 K 11/06

6 1 0

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-336942

(22) 出願日 平成10年(1998)11月27日

(31) 優先権主張番号 997, 143

(32) 優先日 1997年12月23日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 398098580

ヒューレット・パカード・カンパニー

HEWLETT-PACKARD COM
PANYアメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル
ト ハノーバー・ストリート 3000

(72) 発明者 ホーマー・アントニアディス

アメリカ合衆国カリフォルニア州 マウン
テン・ビューモンタルト1602

(74) 代理人 弁理士 上野 英夫

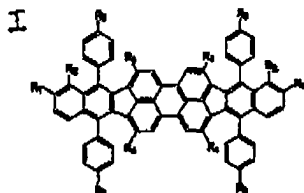
(54) 【発明の名称】 有機発光ダイオード

(57) 【要約】

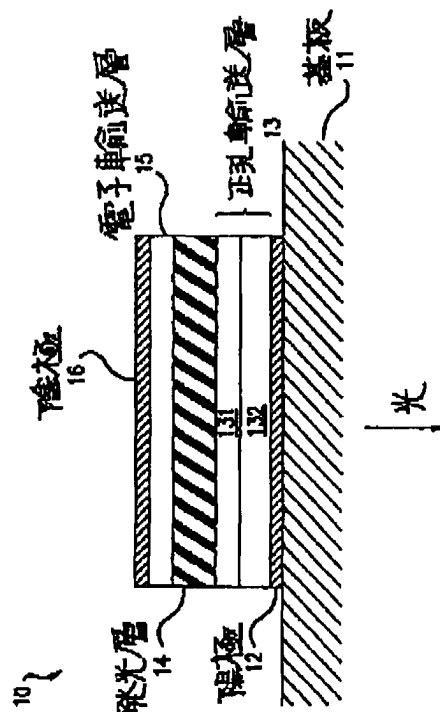
【課題】 赤色領域で高効率発光する有機発光ダイオードを提供する。

【解決手段】 第一電導層から成る陰極16とドーパント及び輸送材料を含む電界発光層14と第二電導層から成る陽極12とを備え、前記陽極は、前記電界発光層が発生した光を透過し、且つ前記ドーパントは、下記化学式I

【化1】



を有する化合物で、R1~R4のそれぞれが、水素、アルキル類及びその置換物類、アルコキシ類及びその置換物類、アリール類及びその置換物類、及びハロゲン類からなる群から互いに独立に選択される。

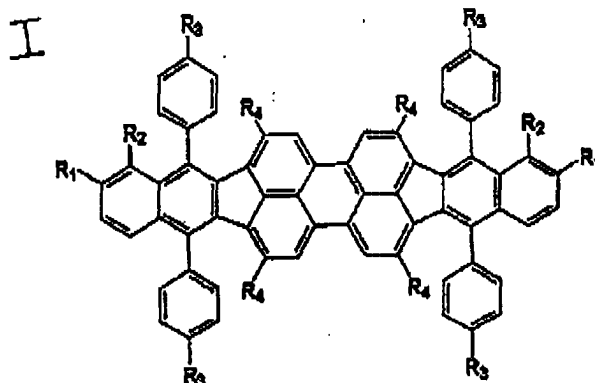


【特許請求の範囲】

【請求項1】第一電導層から成る陰極と；ドーパント及び輸送材料を含む電界発光層と；第二電導層から成る陽極と；を備え、

前記陽極は、前記電界発光層が発生した光を透過し、且つ前記ドーパントは、下記化学式I

【化1】



を有する化合物で、R1～R4のそれぞれが、水素、アルキル類及びその置換物類、アルコキシ類及びその置換物類、アリール類及びその置換物類、及びハロゲン類からなる群から互いに独立に選択されることを特徴とする有機発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界発光デバイスに関し、より詳細には、小有機分子をベースとした発光デバイスに関する。

【0002】

【発明の背景】有機発光ダイオード(OLED)は、LEDに代わる安価な発光素子を実現する可能性を有している。OLEDは、溶液からあるいは従来の真空蒸着技術により適当な表面を有機材料で被覆することにより作製でき、従って、半導体デバイスの製造に使われるような高コストの組立システムを使う必要がない。簡単なOLEDは、電子注入電極と正孔注入電極間にサンドイッチ状に電界発光層を挟んで構成される。より複雑なデバイスは、上述の電極と電界発光層の間に電子及び正孔輸送層を用いている。

【0003】もし、三原色を示す個々のOLEDを構成することができれば、OLEDによりアドレスラブル（アドレス指定可能な）カラーディスプレイを構成することができる。個々のOLEDは、同一の動作電圧を持っていないといけない。故に、カラー設定のために化合物類をドーブした共通発光層から構成されるOLEDが好ましい。ただし、ドーパントにより動作電圧が変化しないという条件つきであるが。

【0004】残念ながら、スペクトルの赤色領域で発光するOLEDを構成するための高効率で且つ満足できる寿命を有する化合物が見つからない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】広義には、本発明の目的は、改良型のOLEDを提供することにある。

【0006】本発明の別の目的は、カラーディスプレイを構成するのに、より詳細には、スペクトルの赤色部分のディスプレイを構成するのに利用できる一組のOLEDを提供することにもある。

【0007】本発明のさらに別の目的は、従来技術のOLEDより高い量子効率を有するOLEDを提供することにもある。

【0008】本発明のさらに別の目的は、スペクトルの赤色部分での発光をもたらすと同時に、OLEDの動作電圧を変えないOLEDドーパント材料を提供することにもある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のOLEDは、第一電導層から構成された陰極を有する。第一電子輸送材料から成る電子輸送層がその陰極に重畳される。ジベンゾテトラフェニルペリフランテン(dibenzotetraphenylperiflanthene)をドーブした第一電子輸送材料から成る電界発光層がその電子輸送層に重畳される。陽極は、正孔輸送層に重畳される。発明の1実施例では、第二正孔輸送材料から構成した第二正孔輸送層を陽極と第一正孔層の間にサンドイッチ状に挟む。本発明の別の実施例では、第二電子輸送材料から構成した第二電子輸送層を電界発光層と第一正孔層の間にサンドイッチする。

【0010】

【発明の詳細な説明】本発明によるOLED 10の断面図が図1である。OLED 10は、典型的には、透明基板11上に構成される。透明陽極12を透明基板11上に堆積させる。陽極12は、陰極16を介して注入された電子と発光層14において結合して光を発生させる正孔の源を形成する。発光層14中への電子の注入を助長するのに、電子輸送層15を利用する。同様に、発光層14中への正孔の注入を助長できるよう、陽極12と発光層14の間に正孔輸送層を設ける。それらの種々の層は、スピンコーティング、気相成長法等の多くの従来技術の何れかによって堆積させてよい。

【0012】本発明の好ましい実施例においては、陽極12は、好ましくは、4.5~5.5 eVの範囲の仕事関数を有する透明電導性フィルムから構成する。たとえば、酸化スズインジウム及び金(gold)がそれである。陰極は、2.5~4.5 eV間の仕事関数を有する電導性金属から構成する。たとえば、リチウム、カルシウム、マグネシウム、インジウム、銀、アルミニウム又は上記物質の合金がそれである。本発明の好ましい実施例では、陰極16は、Mg/Al、Mg/Ag又はLi/Alといった合金で構成する。許容できる陽極材料についてのその他の諸例は、参考として本明細書に引用されているところの、米国特許第5,409,783号明細書に見出すことができる。

【0013】層15などの電子輸送層は、好ましくは、発光層14中への電子注入の効率を改善するのに使用する。電子輸送層15は、陰極16と発光層14のその中間のエネルギー帯を有する任意の化合物から構成することができる。本発明の好ましい実施例では、電子輸送層15は、金属キレート化オキシノイド(oxinoid)化合物の、最も好ましくは、その化学式が図2に示されているトリス(8-キノリン)アルミニウム(Alq₃)の、層から成る。電子輸送層15の厚さは、典型的には、5~100nmの間にある。その他の許容化合物の例は、米国特許第5,409,783号明細書にも見出すことができる。

【0014】同様に、正孔輸送層は、発光層14を陽極12に整合させるものである。陽極12が酸化スズインジウム(ITO)から構成される時は、正孔輸送層13を、好ましくは、2つの層、131と132から構成する。層131は、陽極12と発光層14のそれらの間のエネルギー帯を有する材料をもちいることによって発光層14中への正孔注入の効率を改善する。本発明の好ましい実施例では、層131は、芳香族第三アミンから、最も好ましくは、その化学式が、それぞれ、図3及び4に示されている、(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-{1,1'-ビフェニル}-4,4'-ジアミン)(TPD)又は4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-ビフェニル(NPD)で構成する。使用可能な芳香族第三アミンのその他の例は、米国特許第5,409,783号明細書にも見出すことができる。

【0015】第二層は、層131と陽極12間の物理的インタフェースを形成する。TPDのような化合物は、酸化スズインジウムと十分結合しないことが実験的に見出されている。故に、酸化スズインジウムと十分結合し且つ酸化スズインジウムと層131のその間のイオン化ポテンシャルを有するところのインタフェース層132を用いる。本発明の好ましい実施例では、層132は、スターバーストアミンから、最も好ましくは、4,4',4'-トリス[N-(3-メトキシフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(3MeODATA)又は図5(図中、R1は、水素、メチル、メトキシ、又は溶融アリール)に示された化学式をもつその他の化合物から構成する。あるいは、層132は、ポルフィリン系の化合物から、より好ましくは、そ

の化学式が図6に示されている銅フタロシアニンから、構成する。当該化合物のその他の例は、米国特許第5,409,783号明細書にも見出すことができる。一般に、層131は、陽極の一部であると見てよい。

【0016】発光層14は、好ましくは、その化学式が図7に示されている、ジベンゾテトラフェニルペリフランテン(DBTPPF)から成るドーパントでドーパされた電子輸送層15に用いた材料を含む。このドーパントを利用する実施例は、4%(光子群/電子)程の高さの効率を有することが見出されている。放出エネルギーのほとんどは、610 nmを中心にした、約40 nmの半値幅の狭帯域に集中する。しかし、発光スペクトルは、この化合物で700 nmを超える波長まで広がっている。

【0017】本発明はまた、ドーパントとして図7に示された化合物の変形も利用することができる。より一般的なドーパント化合物を図8に示す。R1~R4のそれぞれは、水素、アルキル類、アルコキシ類及びそれらの置換物類(メチル、エチル、n-ブチル、メトキシ、等)、アリール類及び置換アリール類(フェニル、ナフチル、フェノキシ、等)、及びハロゲン類から互いに独立に選択してよい。図7に示した化合物類を合成するための方法の詳細に関しては、the Journal of the American Chemical Society, 118, p. 2374(1996)参照。

【0018】注目すべきは、発光層14も注入効率を改善するために2層から構成してもよい、ということである。そのような実施例を図9の100として示す。議論を簡略化するため、図1に示した対応要素と同じ機能を果たす要素には、図1に示した対応参照番号に100を加えた参照番号を付すことにする。第一発光層114は、図1を参照して上述したものと同一。第二層118は、発光層14を正孔輸送層113にインタフェースする第二電子輸送材料から成る。この第二電子輸送材料としての適当な材料は、ここに参考までに引用されている米国特許第5,405,709号明細書に見出すことができる。特に、この特許明細書の第9、11欄、及び13-14欄に注目されたし。第二層118は発光層であってもよい。前述の実施例は、多数の成分を有する発光スペクトルが望まれる時は、これらの成分の1つは層118によって生成できる故、有用である。

【0019】本発明のドーパントは、白色光を発するOLEDを作るのに用いてもよい。非ドーパの電子輸送材料Alq₃は、500~600 nm間の広波長範囲にわたってグリーン領域の光を発する。ドーパントは、600~700 nm間の波長範囲にわたって光を発する。もしそのドーパント濃度が、全ての発光をドーパントの波長にシフトさせるのに要するそれより少ないなら、両方の発光スペクトルが存在するであろう。これが、本質的に、白色光源を形成する。0.5~2%のドーパント濃度で、やや黄緑色に着色した白色光が観察される。4%以上の濃度では、ほとんど全体的にスペクトルの赤色部分の発光が見られる。

【0020】デバイスの動作電圧は0~8%のドーパント濃度では濃度に無関係である、ということも実験的に見出されている。

【0021】

【実施例1（従来技術）】酸化スズインジウム(ITO)被覆ガラス(CorningTM社製、シート抵抗15Ω/squareのもの)から成る透明陽極を、水をベースとした洗剤、次いで、アセトン及びイソプロピルアルコールのリンス液を使って洗浄した。15nmの厚さの銅フタロシアニン(図6)から成る正孔注入層を、真空蒸着により0.1~0.2nm/sec.の速度で陽極上に堆積させた。次に、60nmの厚さのNPD(図4)から成る正孔輸送層を、真空蒸着により約0.2nm/sec.の速度で正孔注入層上に堆積させた。60nm厚のAlq₃から成る電子注入及び輸送層を、0.2nm/sec.の速度で正孔輸送層の上面上に堆積させた。最後に、厚さ100nmのMg及び厚さ100nmのAgからなる保護層とから成る陰極を、電子注入及び輸送層の上に堆積させた。3つの有機材料と2つの金属は全て、別々の5つのRADAK IITM真空蒸着源から蒸着した。

【0022】得られる有機ELデバイスは、N₂を多く含んだ乾燥箱において40 mA/cm²の一定電流をかけて動作させた。その所期出力の輝度は1250 cd/m²であり、陽極と陰極間の電圧は7.8Vであった。一定電流試験中、乾燥箱の温度は33℃であった。デバイスの半減期は、300~500時間の間であった。放出光は、Alq₃発光で代表されるように、535 nmで最大値をもつ発光スペクトルを有し、黄緑色の色合いを呈した。

【0023】

【実施例2（従来技術）】銅フタロシアニンの代わりにm-MTDATA(図5、但しR = CH₃)の正孔注入層を使って実施例1を繰り返した。m-MTDATAの層厚は100nmであり且つNPDの厚さは30nmであった。

【0024】得られる有機ELデバイスは、N₂を多く含んだ乾燥箱において実施例1と同一の条件下で動作させた。その所期出力の輝度は約1400 cd/m²であり、陽極と陰極間の電圧は8.6Vであった。このデバイスの外部量子効率、印加電圧8~10Vで約1.2% ph/el(光子/電子)であり、2V近辺の低めの印加電圧では0.5% ph/elであった。デバイスの半減期は、やはり300~500時間の間であり、発光スペクトルは、Alq₃発光で代表される535 nmで最大値を示した。

【0025】

【実施例3】電子注入及び輸送層のAlq₃と共に同時蒸着されるジベンゾテトラフェニルペリフランテン化合物(DBTPPF、図7)を使って実施例2を繰り返した。6番目のRADAK IITM蒸着源をDBTPPF用に使用した。Alq₃堆積の速度は0.25nm/sec.に固定し、DBTPPF化合物の速度は、重量で4%のドーパント濃度を与える値に固定した。ドーブしたAlq₃層の厚さが25nmに達した時にDBTPPFの蒸着を停止し、そして37nmの非ドーブAlq₃をさらに堆積さ

せた。

【0026】得られる有機ELデバイスは、N₂を多く含んだ乾燥箱において実施例1と同一の条件下で動作させた。その所期出力の輝度は約760 cd/m²であり、陽極と陰極間の電圧は8.5Vであった。900時間の連続一定電流動作後、デバイスの輝度は420 cd/m²に減衰した。輝度減衰は、大部分、最初の10~20時間中に生じた。その時間以後は、輝度は極めてゆっくりと減衰した。一定電流ストレス試験中に発光スペクトルには何ら変化が観測されなかった。

【0027】この有機ELデバイスによって発生した光は、赤桃色の色合いを呈した。実施例2と比較して、約3倍にデバイスの外部量子効率が向上したが、効率向上は、印加電圧に強く左右された。2.2Vにおいて、実施例3のデバイスは、5% ph/el未満の実測外部量子効率を示したが、10Vでは、効率は、2.5% ph/elに近いものであった。ほとんどの発光は、610 nmに中心をもつ狭発光帯(FWHM: 半値幅約40 nm)に集中した。その他、λ > 700 nmの濃い赤色の発光も検出され、約10%の光子は、典型的なAlq₃のスペクトルを示した。

【0028】

【実施例4】ドーパント濃度 8 wt.% (重量パーセント)を与える速度に固定したDBTPPF化合物の堆積速度で実施例3を繰り返した。ドーブしたAlq₃の層厚は40nmであり、それに続いて、さらに22nmをドーブしないAlq₃の堆積をおこなった。

【0029】得られる有機ELデバイスは、N₂を多く含んだ乾燥箱において実施例1と同一の条件下で動作させた。その所期出力の輝度は約52 cd/m²であり、陽極と陰極間の印加電圧は9.7Vであった。2,700時間の連続一定電流動作後、デバイスの輝度は30 cd/m²に減衰した。実施例3のデバイスについてと同様に輝度減衰は、大部分最初の10~20時間中に生じた。その時間以後は、輝度は極めてゆっくりと減衰した。一定電流ストレス試験中に発光スペクトルに何ら変化が観測されなかった。

【0030】このデバイスは、610 nmに中心をもつ狭波長帯で赤色光を発するのが観測され、且つその他に、λ > 700 nmの濃い赤色の発光も検出された。DBTPPF化合物のこの高濃度では、緑色光の痕跡は何ら観測されなかった。外部量子効率は、これも印加電界に強く左右された。印加電圧2Vでは、実測外部量子効率は2% ph/elに近いのに、10Vでは、外部量子効率は約0.5% ph/elであった。

【0031】

【実施例5】ドーパント濃度 2 wt.%を与える速度に固定したDBTPPF化合物の堆積速度で実施例3を繰り返した。全体で60nm厚のAlq₃の電子注入及び輸送層をDBTPPF化合物でドーブした。このデバイスが発した光は、ピンクの色合いを呈した。発光の大部分は、610 nmに集中されたが、20~30%の光子は、典型的なAlq₃の発光スペクト

ルを示した。このデバイスは、実施例2のデバイスに較べて外部量子効率の著しい改善を明示した。印加電圧7Vにおいて、実施例5の実測外部効率は3.4% ph/eIであった。

【0032】

【実施例6】ドーパント濃度 1 wt.%を与える速度に固定したDBTPPF化合物の堆積速度で実施例3を繰り返した。全体で60nm厚のAlq₃の電子注入及び輸送層をDBTPPF化合物でドーブした。このデバイスが発した光は、白みがかった色合いを呈し、そのスペクトルは、610 nmと535 nmでピークを示した。このデバイスも、実施例2のデバイスに較べて外部量子効率の著しい改善を明示した。

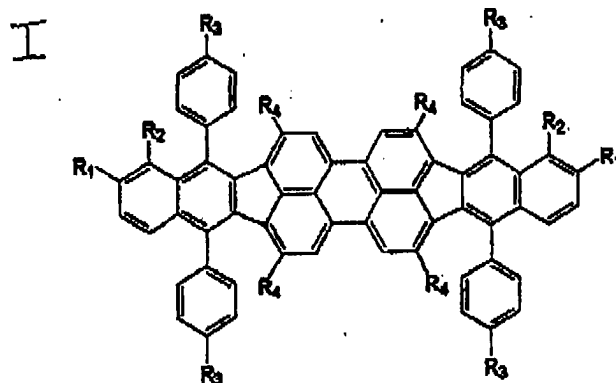
【0033】これまで議論した実施例は、正孔及び電子の輸送層を用いたが、これらの層を欠いた実施例も、ここに教示した種類のドーパントを使って構成することができる。図1において層13及び層15を欠くデバイスも、

もし発光層14が正孔と電子の両方を輸送する材料から構成されるとすれば、光を発生するであろう。この発光層は、本発明のドーパント類でドーブされた高分子量のポリマー系化合物をスピンコーティングするか又は適当な材料を蒸着することにより作り出すことができる。

【0034】本発明に関する種々の変形は、前出の説明及び添付図面類を参照すれば当業者には明らかとなる。以下に本発明の実施態様を例示して本発明の実施の参考に供する。

【0035】（実施態様1）第一電導層から成る陰極と；ドーパント及び輸送材料を含む電界発光層と；第二電導層から成る陽極と；を備え、前記陽極は、前記電界発光層が発生した光を透過し、且つ前記ドーパントは、下記化学式I

【化1】



を有する化合物で、R1～R4のそれぞれが、水素、アルキル類及びその置換物類、アルコキシ類及びその置換物類、アリール類及びその置換物類、及びハロゲン類からなる群から互いに独立に選択されることを特徴とする有機発光ダイオード。

【0036】（実施態様2）前記ドーパントがジベンゾテトラフェニルペリフuranテン(dibenzotetraphenylperifuran)から成る実施態様1記載の有機発光ダイオード。

（実施態様3）さらに、前記陰極と前記電界発光層との間にサンドイッチ状に挟まれた第一電子輸送材料を含む電子輸送層から成り、前記輸送材料が前記の第一電子輸送材料から成ることを特徴とする実施態様1記載の有機発光ダイオード。

（実施態様4）さらに、前記陽極と前記電界発光層との間に前記のようにサンドイッチされた第一正孔輸送材料を含む正孔輸送層から成ることを特徴とする実施態様2記載のOLED。

【0037】（実施態様5）さらに、第二正孔輸送材料を含む第二正孔輸送層から成り、前記第二正孔輸送層が前記陽極と前記第一正孔輸送層との間にサンドイッチされることを特徴とする実施態様4記載の有機発光ダイオード。

（実施態様6）さらに、第二電子輸送材料を含む第二電子輸送層から成り、前記第二電子輸送層が前記電界発光層と前記第一正孔輸送層との間にサンドイッチされることを特徴とする実施態様4記載の有機発光ダイオード。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による有機発光ダイオード(OLED)の断面図である。

【図2】本発明の電子輸送層に用いてよい化合物の化学式を示す図である。

【図3】本発明の正孔輸送層に用いてよい化合物の化学式を示す図である。

【図4】本発明の正孔輸送層に用いてよい化合物の化学式を示す図である。

【図5】正孔輸送層と酸化スズインジウムから構成された陽極の間に用いてよい化合物の化学式を示す図である。

【図6】正孔輸送層と酸化スズインジウムから構成された陽極の間に用いてよい化合物の化学式を示す図である。

【図7】電界発光層を構成するのに用いられる好ましい化合物の化学式を示す図である。

【図8】電界発光層を構成するのに用いられる好ましい化合物の化学式を示す図である。

【図9】本発明による別の実施例によるOLEDの断面図である。

【符号の説明】

10、100 有機発光ダイオード (OLED)

11、111 透明基板

12、112 透明陽極

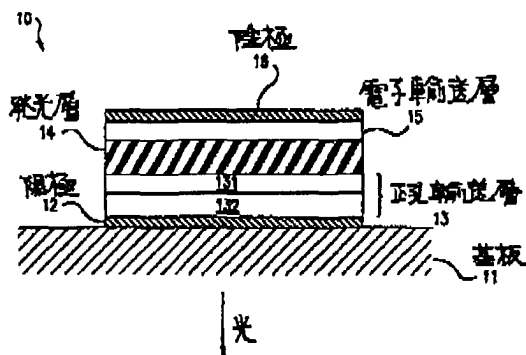
13、113、131、132 正孔輸送層

14、114 発光層

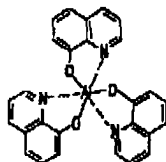
15、115、118 電子輸送層

16、116 陰極

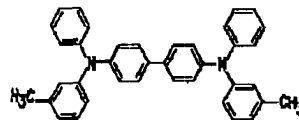
【図1】



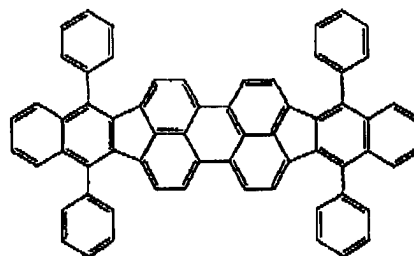
【図2】



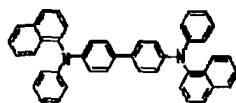
【図3】



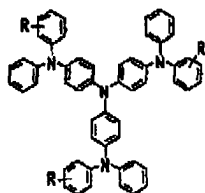
【図7】



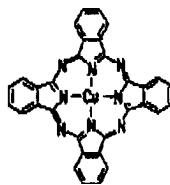
【図4】



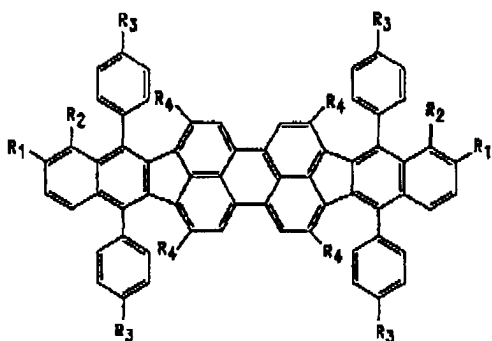
【図5】



【図6】



【図8】



【図9】

